

BEST AVAILABLE COPY

PCT/JP03/12696  
Rec'd PCT/PTO 22 MAR 2005  
29.10.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

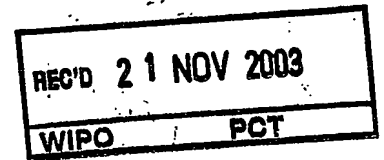
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年10月 8日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-294514  
[ST. 10/C]: [JP2002-294514]

出 願 人  
Applicant(s): ダイセル化学工業株式会社

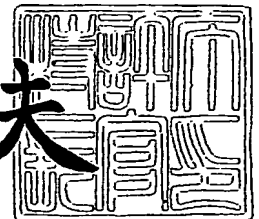


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月16日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P020120  
【提出日】 平成14年10月 8日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C07C 51/12

## 【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市余部区上余部 5 0 0 - 4 1 2

【氏名】 堀口 明

## 【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市勝原区勝原町 6 1 - 1 5

【氏名】 伊奈 智秀

## 【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県高砂市阿弥陀町阿弥陀 1 7 1 0 - 3

【氏名】 三浦 裕幸

## 【特許出願人】

【識別番号】 000002901

【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100090686

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 鍛田 充生

【電話番号】 06-6361-6937

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009829

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9704595

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カルボン酸の製造方法及び製造システム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 触媒系の存在下、炭素数  $n$  のアルコール又はその誘導体と一酸化炭素とを連続的に反応させ、生成した反応混合物から、精製された炭素数  $n + 1$  のカルボン酸を製造する方法であって、前記反応混合物から高沸点触媒成分を分離し、少なくとも炭素数  $n + 2$  のカルボン酸、炭素数  $n + 1$  のカルボン酸、このカルボン酸と前記アルコールとのエステル及び水を含む粗液を高沸分離塔に供給し、この高沸分離塔で、少なくとも炭素数  $n + 2$  のカルボン酸を含む高沸成分と、少なくとも炭素数  $n + 1$  のカルボン酸、このカルボン酸と前記アルコールとのエステル、及び水を含む低沸成分とを分離し、この低沸成分をカルボン酸分離塔に供給し、このカルボン酸分離塔で、前記炭素数  $n + 1$  のカルボン酸を含む高沸成分と、少なくとも前記エステル及び水を含む低沸成分とを分離する方法。

【請求項 2】 反応混合物が、20重量%以下の水分を含む請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 さらに炭素数  $n + 1$  のアルデヒドを含む粗液を高沸分離塔に供給する請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】 炭素数  $n + 2$  のカルボン酸、炭素数  $n + 1$  のアルデヒド、炭素数  $n + 1$  のカルボン酸、このカルボン酸とアルコールとのエステル及び水を含む液を高沸分離塔に供給し、この高沸分離塔で、炭素数  $n + 2$  のカルボン酸を含む高沸成分と、炭素数  $n + 1$  のアルデヒド、炭素数  $n + 1$  のカルボン酸、このカルボン酸と前記アルコールとのエステル、及び水を含む低沸成分とを分離し、この低沸成分をカルボン酸分離塔に供給し、このカルボン酸分離塔で、前記炭素数  $n + 1$  のカルボン酸を含む高沸成分と、少なくとも前記アルデヒド、前記エステル、及び水を含む低沸成分とを分離し、この低沸成分をアルデヒド分離塔に供給し、このアルデヒド分離塔で、前記アルデヒドを含む低沸成分と少なくとも前記エステル及び水を含む高沸成分とを分離し、この高沸成分を反応系にリサイクルする請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】 触媒系が、周期表第 8 族金属触媒と、アルカリ金属ハライド

と、アルキルハライドとで構成されており、カルボン酸分離塔において、炭素数  $n+1$  のカルボン酸とアルコールとのエステル、前記アルキルハライド及び水の存在下で蒸留し、炭素数  $n+1$  のカルボン酸を含む高沸成分と、水、前記アルキルハライド及び前記エステルを含む低沸成分とを分離し、この低沸成分をアルデヒド分離塔に供給し、このアルデヒド分離塔で、アルデヒドを含む低沸成分と、水、前記アルキルハライド及び前記エステルを含む高沸成分とを分離し、この高沸成分を反応系にリサイクルする請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】 少なくとも炭素数  $n+1$  のアルデヒドが分離された粗液を高沸分離塔に供給する請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】 反応混合物から高沸点触媒成分を分離し、得られた粗液を低沸分離塔に供給し、この低沸分離塔で、少なくとも炭素数  $n$  のアルデヒドを含む低沸成分と、少なくとも炭素数  $n+2$  のカルボン酸を含む高沸成分とを分離し、この高沸成分を高沸分離塔に供給し、この高沸分離塔で、炭素数  $n+2$  のカルボン酸を含む高沸成分と、少なくとも炭素数  $n+1$  のカルボン酸、このカルボン酸とアルコールとのエステル、及び水を含む低沸成分とを分離し、この低沸成分をカルボン酸分離塔に供給し、このカルボン酸分離塔で、前記炭素数  $n+1$  のカルボン酸を含む高沸成分と、少なくとも前記エステル及び水を含む低沸成分とを分離する請求項 1 記載の方法。

【請求項 8】 触媒系が、周期表第 8 族金属触媒と、アルカリ金属ハライドと、アルキルハライドとで構成されており、カルボン酸分離塔において、エステル、前記アルキルハライド及び水の存在下で蒸留し、炭素数  $n+1$  のカルボン酸を含む高沸成分と、少なくとも前記エステル、前記アルキルハライド及び水を含む低沸成分とを分離する請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】 カルボン酸分離塔で分離した低沸成分を反応系にリサイクルする請求項 7 又は 8 記載の方法。

【請求項 10】 低沸分離塔で分離した低沸成分をさらにアルデヒド分離塔に供給し、このアルデヒド分離塔で、炭素数  $n+1$  のアルデヒドを含む低沸成分と、少なくともエステル及び水を含む高沸成分とを分離し、この高沸成分を反応系にリサイクルする請求項 5 記載の方法。

【請求項 1 1】 カルボン酸分離塔において、少なくともエステル及び水の存在下で蒸留し、前記炭素数  $n + 1$  のカルボン酸を含む高沸成分と、低沸成分とを分離する請求項 1、4 又は 7 のいずれかの項に記載の方法。

【請求項 1 2】 触媒系の存在下、メタノール、酢酸メチル、及びジメチルエーテルから選択された少なくとも一種と一酸化炭素とを連続的に反応させ、反応混合物から、精製された酢酸を製造する方法であって、前記反応混合物から高沸点触媒成分を分離し、得られた粗液を高沸分離塔に供給し、この高沸分離塔で、少なくともプロピオン酸を含む高沸成分と、少なくとも酢酸、酢酸メチル、及び水を含む低沸成分とを分離し、この低沸成分をカルボン酸分離塔に供給し、このカルボン酸分離塔で、前記酢酸を含む高沸成分と、少なくとも前記酢酸メチル及び水を含む低沸成分とを分離する請求項 1 記載の方法。

【請求項 1 3】 触媒系が、ロジウム触媒と、アルカリ金属ヨウ化物と、ヨウ化メチルとで構成されており、高沸分離塔で、少なくともプロピオン酸を含む高沸成分と、酢酸、酢酸メチル、ヨウ化メチル及び水を含む低沸成分とを分離し、この低沸成分をカルボン酸分離塔に供給し、このカルボン酸分離塔において、前記酢酸メチル及びヨウ化メチルの存在下で蒸留し、前記酢酸を含む高沸成分と、前記酢酸メチル、ヨウ化メチル及び水を含む低沸成分とを分離する請求項 1 2 記載の方法。

【請求項 1 4】 触媒系の存在下、炭素数  $n$  のアルコール又はその誘導体と一酸化炭素とを連続的に反応させるための反応系と、この反応系で生成した反応混合物から高沸点触媒成分を分離するための触媒分離塔と、この触媒分離塔で分離され、かつ少なくとも炭素数  $n + 2$  のカルボン酸、炭素数  $n + 1$  のカルボン酸、このカルボン酸と前記アルコールとのエステル及び水を含む粗液を、少なくとも炭素数  $n + 2$  のカルボン酸を含む高沸成分と、少なくとも炭素数  $n + 1$  のカルボン酸、このカルボン酸と前記アルコールとのエステル、及び水を含む低沸成分とに分離するための高沸分離塔と、この高沸分離塔から分離された低沸成分を、前記炭素数  $n + 1$  のカルボン酸を含む高沸成分と、少なくとも前記エステル及び水を含む低沸成分とに分離するためのカルボン酸分離塔とを備えているカルボン酸の製造システム。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、酢酸などのカルボン酸の工業的な製造方法、特に、アルコール（メタノールなど）又はその誘導体のカルボニル化反応により生成するカルボン酸の製造方法及び製造システムに関する。

**【0002】****【従来の技術】**

カルボン酸、中でも酢酸は、酢酸エステル類、無水酢酸、テレフタル酸などの原料として用いられ、石油化学工業、有機合成工業、医薬農薬製造工業、高分子化学工業などの種々の分野において多用されている基礎化学品の一つである。

**【0003】**

酢酸の工業的な製造方法としては、アセトアルデヒドの酸化、炭化水素類（石油ナフサ、ブタンなど）の直接酸化など、種々の方法が知られている。中でも現在広く採用されている工業的な酢酸の製造方法は、メタノールと一酸化炭素とを連続的に反応させて、メタノールをカルボニル化することにより、酢酸を製造する方法（特公昭47-3334号公報）である。

**【0004】**

前記メタノールのカルボニル化による酢酸の製造方法に関して、新石油化学プロセス（石油学会）316頁、1986年には、以下の(1)～(4)の4つの蒸留工程による酢酸の精製が記載されている。

**【0005】**

(1)低沸分離塔では、塔頂部より低沸留出物を分離すると共に、塔底部より触媒を含む高沸物を分離し、この高沸物を反応器に戻す

(2)脱水塔では、低沸分離塔で除去されなかった水分を塔頂から分離し、反応器に戻す

(3)酢酸蒸留塔では、塔底から高沸点成分のプロピオン酸を分離する

(4)精留塔では、塔頂及び塔底から微量の低沸成分及び高沸成分をそれぞれ分離する。

## 【0006】

しかし、一般に、酢酸及び水の2成分系においては、気-液平衡の関係から、水と酢酸との相対揮発度が低く、分離が困難であるため、酢酸と水とを効率よく分離するためには、蒸留塔の段数を多くしたり、還流比を高くしたりする必要がある。特に、酢酸を工業的に製造する場合には、精製工程において、反応粗液から水を除去する必要があるものの、水と酢酸との分離が困難であるために、蒸留塔の段数を多くしたり、還流比を高めたりすると、設備費及びエネルギーコストが著しく増加する。

## 【0007】

また、メタノールのカルボニル化により酢酸を製造する場合、反応に水が必要であるため、反応粗液は水分を含む。しかし、製品酢酸を得るためには、含水量が所定濃度以下になるように水分を除去しなければならない。一般には、上記のように、脱水塔で水を除去しているが、水とともに過剰の酢酸が留出し、酢酸及び水の混合液として、反応器に戻している。このような方法では、過剰の酢酸が系内を循環するため、エネルギー的にも損失が非常に大きい。

## 【0008】

特公昭57-30093号公報では、脱水塔において第3成分として酢酸メチルを添加し、水と共沸して分離する方法が提案されている。しかし、第3成分を添加するためには余分な設備及び制御が必要となることに加え、第3成分が製品の酢酸に混入する虞もある。

## 【0009】

また、メタノールのカルボニル化により得られる反応混合物には、アセトアルデヒドやプロピオン酸が存在する。前記アセトアルデヒド自体が、酢酸の品質を悪化させる物質であることに加え、アセトアルデヒドを系内で循環させると濃縮するだけでなく高沸化し、製品酢酸の沸点と近い高沸不純物が生成し、製品に混入して製品の品質をさらに悪化させる。また、前記プロピオン酸が製品酢酸に混入すると、次製品の品質を悪化させる。

## 【0010】

カルボン酸に含まれるppbオーダーのハロゲン化物の除去方法に関し、特開

昭46-5367号公報では、第1蒸留塔で高沸不純物を除去し、第2蒸留塔でハロゲン化物質を含む低沸不純物を除去することにより、生成物のカルボン酸を精製し、ハロゲンを含まないカルボン酸を得ている。しかし、この文献には、他の不純物をも含む反応粗液を精製する具体的な方法は開示されていない。

#### 【0011】

##### 【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、アルコール（特にメタノール）のカルボニル化による反応混合物から、不純物を効率よく分離し、簡便かつ効率よく精製されたカルボン酸（特に酢酸）を製造できる方法及び製造システムを提供することにある。

#### 【0012】

本発明の他の目的は、過剰のカルボン酸（特に酢酸）を反応系内に循環させることなく、水を除去しつつ、カルボン酸（精製カルボン酸）を製造できる方法及び製造システムを提供することにある。

#### 【0013】

本発明のさらに他の目的は、共沸成分を添加することなく、高度に精製されたカルボン酸（特に酢酸）を製造できる方法及び製造システムを提供することにある。

#### 【0014】

本発明の別の目的は、高いエネルギー効率で、高度に精製されたカルボン酸（特に酢酸）を製造できる方法及び製造システムを提供することにある。

#### 【0015】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討した結果、炭素数が $n$ のアルコールのカルボニル化反応生成物から、予め高沸点成分（炭素数 $n+2$ のカルボン酸、高沸点触媒成分など）を除去すると、反応系で生成した炭素数 $n+1$ のカルボン酸と前記アルコールとのエステル及び水を共沸溶媒として利用でき、炭素数 $n+1$ のカルボン酸を高いエネルギー効率で、効率よく精製でき、製造コストを大幅に低減できることを見だし、本発明を完成した。

#### 【0016】

すなわち、本発明では、触媒系の存在下、炭素数  $n$  のアルコール又はその誘導体と一酸化炭素とを連続的に反応させ、生成した反応混合物から、精製された炭素数  $n+1$  のカルボン酸を製造する方法において、前記反応混合物から高沸点触媒成分を分離し、少なくとも炭素数  $n+2$  のカルボン酸、炭素数  $n+1$  のカルボン酸、このカルボン酸と前記アルコールとのエステル及び水を含む粗液を高沸分離塔に供給し、この高沸分離塔で、少なくとも炭素数  $n+2$  のカルボン酸を含む高沸成分と、少なくとも炭素数  $n+1$  のカルボン酸、このカルボン酸と前記アルコールとのエステル、及び水を含む低沸成分とを分離し、この低沸成分をカルボン酸分離塔に供給し、このカルボン酸分離塔で、前記炭素数  $n+1$  のカルボン酸を含む高沸成分と、少なくとも前記エステル及び水を含む低沸成分とを分離する。前記反応混合物は、20重量%以下の水分を含んでいてもよい。

#### 【0017】

本発明の製造方法では、炭素数  $n+1$  のアルデヒドを含む粗液を高沸分離塔に供給してもよい。炭素数  $n+2$  のカルボン酸、炭素数  $n+1$  のアルデヒド、炭素数  $n+1$  のカルボン酸、このカルボン酸とアルコールとのエステル及び水を含む液を前記高沸分離塔に供給し、この高沸分離塔で、炭素数  $n+2$  のカルボン酸を含む高沸成分と、炭素数  $n+1$  のアルデヒド、炭素数  $n+1$  のカルボン酸、このカルボン酸と前記アルコールとのエステル、及び水を含む低沸成分とを分離し、この低沸成分を前記カルボン酸分離塔に供給し、このカルボン酸分離塔で、前記炭素数  $n+1$  のカルボン酸を含む高沸成分と、少なくとも前記アルデヒド、前記エステル、及び水を含む低沸成分とを分離し、この低沸成分をアルデヒド分離塔に供給し、このアルデヒド分離塔で、前記アルデヒドを含む低沸成分と少なくとも前記エステル及び水を含む高沸成分とを分離し、この高沸成分を反応系にリサイクルしてもよい。前記カルボン酸分離塔において、少なくともエステル及び水の存在下で蒸留し、前記高沸成分と、前記低沸成分とを分離してもよい。

#### 【0018】

前記触媒系は、周期表第8族金属触媒と、アルキルハライドと（必要によりアルカリ金属ハライドと）で構成されていてもよく、前記カルボン酸分離塔において、炭素数  $n+1$  のカルボン酸とアルコールとのエステル、前記アルキルハライ

ド及び水の存在下で蒸留し、炭素数  $n+1$  のカルボン酸を含む高沸成分と、水、前記アルキルハライド及び前記エステルを含む低沸成分とを分離し、この低沸成分をアルデヒド分離塔に供給し、このアルデヒド分離塔で、アルデヒドを含む低沸成分と、水、前記アルキルハライド及び前記エステルを含む高沸成分とを分離し、この高沸成分を反応系にリサイクルしてもよい。

#### 【0019】

また、本発明の製造方法においては、少なくとも炭素数  $n+1$  のアルデヒドが分離された粗液を高沸分離塔に供給してもよい。前記反応混合物から高沸点触媒成分を分離し、得られた粗液を低沸分離塔に供給し、この低沸分離塔で、少なくとも炭素数  $n$  のアルデヒドを含む低沸成分と、少なくとも炭素数  $n+2$  のカルボン酸を含む高沸成分とを分離し、この高沸成分を前記高沸分離塔に供給し、この高沸分離塔で、炭素数  $n+2$  のカルボン酸を含む高沸成分と、少なくとも炭素数  $n+1$  のカルボン酸、このカルボン酸とアルコールとのエステル、及び水を含む低沸成分とを分離し、この低沸成分を前記カルボン酸分離塔に供給し、このカルボン酸分離塔で、前記炭素数  $n+1$  のカルボン酸を含む高沸成分と、少なくとも前記エステル及び水を含む低沸成分とを分離してもよい。前記カルボン酸分離塔において、少なくともエステル及び水の存在下で蒸留し、前記高沸成分と、前記低沸成分とを分離してもよい。

#### 【0020】

前記触媒系は、周期表第8族金属触媒と、アルキルハライドと（必要によりアルカリ金属ハライドと）で構成されていてもよく、カルボン酸分離塔において、エステル、前記アルキルハライド及び水の存在下で蒸留し、炭素数  $n+1$  のカルボン酸を含む高沸成分と、少なくとも前記エステル、前記アルキルハライド及び水を含む低沸成分とを分離してもよい。

#### 【0021】

前記カルボン酸分離塔で分離した低沸成分は反応系にリサイクルしてもよい。また、前記低沸分離塔で分離した低沸成分をさらにアルデヒド分離塔に供給し、このアルデヒド分離塔で、炭素数  $n+1$  のアルデヒドを含む低沸成分と、少なくともエステル及び水を含む高沸成分とを分離し、この高沸成分を反応系にリサイ

クルしてもよい。

#### 【0022】

本発明では、触媒系の存在下、メタノール、酢酸メチル、及びジメチルエーテルから選択された少なくとも一種と一酸化炭素とを連続的に反応させ、反応混合物から、精製された酢酸を製造する方法において、前記反応混合物から高沸点触媒成分を分離し、得られた粗液を高沸分離塔に供給し、この高沸分離塔で、少なくともプロピオン酸を含む高沸成分と、少なくとも酢酸、酢酸メチル、及び水を含む低沸成分とを分離し、この低沸成分をカルボン酸分離塔に供給し、このカルボン酸分離塔において、少なくとも前記酢酸メチルの存在下で蒸留し、前記酢酸を含む高沸成分と、少なくとも前記酢酸メチル及び水を含む低沸成分とを分離してもよい。

#### 【0023】

前記触媒系は、ロジウム触媒と、アルカリ金属ヨウ化物と、ヨウ化メチルとで構成されていてもよく、前記高沸分離塔で、少なくともプロピオン酸を含む高沸成分と、酢酸、酢酸メチル、ヨウ化メチル及び水を含む低沸成分とを分離し、この低沸成分を前記カルボン酸分離塔に供給し、このカルボン酸分離塔において、前記酢酸メチル及びヨウ化メチルの存在下で蒸留し、前記酢酸を含む高沸成分と、前記酢酸メチル、ヨウ化メチル及び水を含む低沸成分とを分離してもよい。

#### 【0024】

本発明は、前記製造方法に対応したシステムも開示する。すなわち、本発明の製造システムは、触媒系の存在下、炭素数  $n$  のアルコール又はその誘導体と一酸化炭素とを連続的に反応させるための反応系と、この反応系で生成した反応混合物から高沸点触媒成分を分離するための触媒分離塔と、この触媒分離塔で分離され、かつ少なくとも炭素数  $n+2$  のカルボン酸、炭素数  $n+1$  のカルボン酸、このカルボン酸と前記アルコールとのエステル及び水を含む粗液を、少なくとも炭素数  $n+2$  のカルボン酸を含む高沸成分と、少なくとも炭素数  $n+1$  のカルボン酸、このカルボン酸と前記アルコールとのエステル、及び水を含む低沸成分とに分離するための高沸分離塔と、この高沸分離塔から分離された低沸成分を、前記炭素数  $n+1$  のカルボン酸を含む高沸成分と、少なくとも前記エステル及び水を

含む低沸成分とに分離するためのカルボン酸分離塔とを備えている。

#### 【0025】

#### 【発明の実施の形態】

以下、必要により添付図面を参照しつつ、本発明をより詳細に説明する。図1は本発明のカルボン酸の製造方法を説明するためのフロー図である。

#### 【0026】

この例では、ロジウム触媒及び助触媒（ヨウ化リチウム及びヨウ化メチル）で構成されたカルボニル化触媒系の存在下、メタノールと一酸化炭素との連続的カルボニル化反応により生成した反応混合物から酢酸（精製酢酸）を製造するプロセスが示されている。

#### 【0027】

このプロセスは、前記メタノールのカルボニル化反応を行うための反応器3と、反応により生成した酢酸を含む反応混合物から主にロジウム触媒及びヨウ化リチウムを分離するための蒸留塔（触媒分離塔）5と、プロピオン酸を除去するための高沸分離塔8と、少なくともアセトアルデヒドを含む留分と、酢酸を含む留分とを分離するためのカルボン酸分離塔11と、このカルボン酸分離塔11で分離した留分からアセトアルデヒドを除去するためのアルデヒド分離塔14とを備えている。

#### 【0028】

より詳細には、前記反応器3は、カルボニル化触媒系（ロジウム触媒などの主たる触媒成分と、ヨウ化リチウム及びヨウ化メチルなどの助触媒とで構成された触媒系）を含む液相反応系を構成している。このような反応器3には、液体成分としてのメタノールが、供給ライン2を経て、所定速度で連続的に供給されるとともに、気体反応成分としての一酸化炭素が、供給ライン1を経て直接かつ連続的に供給される。このような液相反応系は、発熱を伴う発熱反応系であるため、前記反応器3は、反応温度を制御するための除熱ユニット又は冷却ユニット（ジャケットなど）などを備えていてもよい。

#### 【0029】

反応器3で生成した反応混合物（反応粗液）中には、金属触媒成分（ロジウム

触媒、及び助触媒としてのヨウ化リチウム)、酢酸、助触媒としてのヨウ化メチル、酢酸とメタノールとの反応生成物である酢酸メチル、水などの他、不純物として、酢酸よりも沸点の低い低沸不純物(酢酸の前駆体であるアセトアルデヒドなど)及び酢酸よりも沸点の高い高沸不純物(プロピオン酸など)などが含まれる。

#### 【0030】

このような反応混合物から酢酸を精製するため、前記反応器3から反応混合物の一部を連続的に抜き取りつつ、供給ライン4を通じて反応混合物を触媒分離塔5に供給する。触媒分離塔5では、反応混合物から高沸点触媒成分(ロジウム触媒及びヨウ化リチウムなどの金属系触媒成分)が塔底から缶出し、分離される。前記高沸点触媒成分はリサイクルにより再使用可能な成分であるため、触媒分離塔5で分離した後、第1のリサイクルライン7を通じて、反応系(反応器3)にリサイクルされる。

#### 【0031】

前記触媒分離塔5の塔頂から留出し、かつ酢酸を含む低沸成分は、供給ライン6を通じて高沸分離塔8に供給される。高沸分離塔8では、少なくともプロピオン酸を含む高沸成分が塔底から缶出ライン10を通じて分離される。プロピオン酸は、沸点差を利用して酢酸から比較的容易に分離することができる。高沸分離塔8において、塔頂温度(又は塔底温度)を調整するため、塔頂圧力は、絶対圧力で、10~1,000kPa程度の範囲に設定されている。

#### 【0032】

前記高沸分離塔8の塔頂から留出し、かつ酢酸を含む低沸成分は、供給ライン9を通じてカルボン酸分離塔11に供給される。カルボン酸分離塔11では、少なくともアセトアルデヒドを含む低沸成分が塔頂から分離され、塔底から精製された酢酸を、缶出ライン13を通じて高沸成分として分離、回収することができる。

#### 【0033】

カルボン酸分離塔11で分離した低沸成分は、アセトアルデヒドの他、有用成分(助触媒のヨウ化メチル、酢酸とメタノールとの反応生成物である酢酸メチル

、及び水)を含んでいる。これらの成分のうちアセトアルデヒドを除去し、有用成分を反応系にリサイクルするため、前記低沸成分は供給ライン12を通じてさらにアルデヒド分離塔14に供給される。なお、アセトアルデヒドと酢酸とは、沸点差を利用して分離が容易であるため、カルボン酸分離塔11では、酢酸を、アセトアルデヒドを含む低沸成分から効率よく分離できる。特に、酢酸メチル、ヨウ化メチルが水との共沸成分として機能するため、酢酸を高度に精製できる。カルボン酸分離塔11において、塔頂温度(又は塔底温度)を調整するため、塔頂圧力は、絶対圧力で、10～1,000kPa程度の範囲に設定されている。

#### 【0034】

アルデヒド分離塔14では、アセトアルデヒドを含む低沸成分が塔頂から留出ライン15を通じて分離され、前記有用成分を含む高沸成分を塔底から分離する。

#### 【0035】

アルデヒド分離塔14で分離した高沸成分は、通常、水、助触媒のヨウ化メチル及び酢酸とメタノールとの反応生成物である酢酸メチルなどを含んでいる。これらの成分を触媒又は反応成分として有効利用するため、前記高沸成分を、第2のリサイクルライン16を通じて反応系にリサイクルし、供給ライン2からのメタノールと合流させて反応器3に供給している。

#### 【0036】

なお、アルデヒド分離塔14において、塔頂温度を調整するため、塔頂圧力は、絶対圧力で、10～1,000kPa程度の範囲に設定されている。

#### 【0037】

このような方法により、カルボン酸分離塔11では、酢酸メチルやヨウ化メチルを共存させることができるため、アセトアルデヒドのみならず、酢酸の分離が困難な水であっても前記ヨウ化メチルや酢酸メチルと水とを共沸させて効率よく除去できる。そのため、蒸留塔の段数を多くしたり、還流比を高くしなくても、酢酸と水とを分離できる。また、多量の酢酸を反応系内に循環させることなく、製品として酢酸を回収できる。さらに、アルデヒド分離塔では、供給される低沸成分のうち、アセトアルデヒドの蒸気圧が高いため、アセトアルデヒドと前記有

用成分又は高沸成分とを精度よく分離でき、アセトアルデヒドが反応系内に循環することにより酢酸の精製効率が低下するのを抑制できる。また、アルデヒド分離塔で分離したヨウ化メチルや水などを反応系にリサイクルでき、これらの成分を有効利用できるとともに、水を反応系にリサイクルすることにより、反応系の触媒系を安定化できる。そのため、高いエネルギー効率で、効率よく不純物を分離でき、高沸分離塔乃至アルデヒド分離塔の加熱に用いられる蒸気使用量を大幅に低減でき、設備費も低減できる。

#### 【0038】

図2は本発明の酢酸の製造方法の他の例を説明するためのフロー図である。

#### 【0039】

この例では、図1の例において、触媒分離塔からの低沸成分を低沸分離塔に供給し、低沸分離塔で少なくともアセトアルデヒドを含む低沸成分と高沸成分とに分離し、前記低沸分離塔からの高沸成分を高沸分離塔に供給するプロセスが示されている。このようなプロセスは、目的カルボン酸からアルデヒドを高度に除去するシステムとして有用である。

#### 【0040】

このプロセスは、前記メタノールのカルボニル化反応を行うための反応器23と、反応により生成した酢酸を含む反応混合物から主に高沸点触媒成分（ロジウム触媒及びヨウ化リチウム）を分離するための触媒分離塔25と、アセトアルデヒドを分離するための低沸分離塔37と、プロピオン酸を除去するための高沸分離塔28と、水を分離するためのカルボン酸分離塔31とを備えている。なお、一酸化炭素及びメタノールは、図1の例と同様にして供給ライン21及び22を通じて、それぞれ反応器に供給できる。

#### 【0041】

この例では、図1の例と同様にして触媒分離塔25から留出し、かつ酢酸を含む低沸成分は、供給ライン26を通じて低沸分離塔37に供給される。低沸分離塔37では、少なくともアセトアルデヒドを含む低沸成分が塔頂から留出ライン38を通じて分離される。なお、アセトアルデヒドと酢酸とは、分離が容易であるため、低沸分離塔37では、アセトアルデヒドを低沸成分として効率よく系外

に分離又は留出できる。

#### 【0042】

低沸分離塔 37 において、塔頂温度を調整するため、塔頂圧力は、絶対圧力で、10～1,000 kPa 程度の範囲に設定されている。なお、低沸分離塔の塔頂温度が高いと、アセトアルデヒドと共に助触媒のヨウ化メチル、酢酸とメタノールとの反応生成物である酢酸メチル、水や酢酸などまでも低沸成分として留出する場合がある。このような場合、留出液からさらにアセトアルデヒドを除去して、残存成分を反応系にリサイクルしてもよい。

#### 【0043】

前記低沸分離塔 37 の塔底から缶出し、かつ酢酸を含む高沸成分は、供給ライン 39 を通じて高沸分離塔 28 に供給される。高沸分離塔 28 では、少なくともプロピオン酸を含む高沸成分が塔底から缶出ライン 30 を通じて分離される。プロピオン酸は、沸点差を利用して、酢酸から比較的容易に分離することができる。高沸分離塔 28 において、塔頂温度（又は塔底温度）を調整するため、塔頂圧力は、絶対圧力で、10～1,000 kPa 程度の範囲に設定されている。

#### 【0044】

高沸分離塔 28 の塔頂から留出し、かつ酢酸を含む低沸成分（液体又はガス）は、供給ライン 29 を通じてさらにカルボン酸分離塔 31 に供給される。カルボン酸分離塔 31 では、少なくとも水を含む低沸成分が塔頂から分離され、塔底から缶出ライン 33 を通じて、高沸成分として精製された酢酸を分離することができる。カルボン酸分離塔 31 において、塔頂温度（又は塔底温度）を調整するため、塔頂圧力は、絶対圧力で、10～1,000 kPa 程度の範囲に設定されている。

#### 【0045】

カルボン酸分離塔 31 の塔頂から留出した低沸成分は、水その他、助触媒のヨウ化メチル及び酢酸とメタノールとの反応生成物である酢酸メチルなどを含んでいる。これらの成分を触媒又は反応成分として有効利用するため、前記低沸成分を、第 2 のリサイクルライン 32 を通じて反応系にリサイクルし、供給ライン 22 からのメタノールと合流させて反応器 23 に供給している。このように、水をリ

サイクルすると、反応系における触媒系を安定化できる。

#### 【0046】

このような方法では、カルボン酸分離塔 31 において、酢酸メチルやヨウ化メチルを共存させて、効率よく水と共沸させ、水を除去できる。そのため、蒸留塔の段数を多くしたり、還流比を高くしなくても、酢酸と水とを分離できる。また、多量の酢酸を反応系内に循環させることなく、製品として酢酸を回収できる。その結果、高いエネルギー効率で、効率よく不純物を分離でき、低沸分離塔、高沸分離塔及びカルボン酸分離塔の加熱に用いられる蒸気使用量を大幅に低減でき、設備費も低減できる。

#### 【0047】

図 3 は本発明の製造方法のさらに他の例を説明するためのフロー図である。

#### 【0048】

この例では、図 2 の例において、低沸分離塔からの低沸成分が、アセトアルデヒドに加え、助触媒としてのヨウ化メチル、場合によっては、さらに酢酸メチル及び水などを含有するシステムに有用なプロセスが示されている。

#### 【0049】

このプロセスは、メタノールのカルボニル化反応を行うための反応器 43 と、反応により生成した酢酸を含む反応混合物から主に高沸点触媒成分（ロジウム触媒及びヨウ化リチウム）を分離するための触媒分離塔 45 と、少なくともアセトアルデヒド及び助触媒としてのヨウ化メチルを分離するための低沸分離塔 57 と、プロピオン酸を除去するための高沸分離塔 48 と、少なくとも水を分離するためのカルボン酸分離塔 51 と、さらに低沸分離塔 57 で分離されたアセトアルデヒド及びヨウ化メチルを含む低沸成分からアセトアルデヒドを除去するためのアルデヒド分離塔 54 とを備えている。なお、一酸化炭素及びメタノールは、前記図 2 の例と同様にして供給ライン 41 及び 42 を通じて、それぞれ反応器に供給できる。

#### 【0050】

この例では、図 2 の例と同様にして触媒分離塔 45 の塔頂から留出し、かつ酢酸を含む低沸成分は、供給ライン 46 を通じて低沸分離塔 57 に供給される。低

沸分離塔 57 では、少なくともアセトアルデヒドを含む低沸成分が塔頂から分離される。前述のように、低沸分離塔の蒸留温度（塔頂温度）が高い場合、低沸分離塔における低沸成分には、アセトアルデヒド以外に、ヨウ化メチル、さらには酢酸メチル、水や酢酸なども含まれる。ヨウ化メチル、酢酸メチル、水や酢酸は、反応系（反応器 43）へリサイクルすることができるが、アセトアルデヒドは、酢酸の精製効率を低下させる。そのため、低沸分離塔 57 の塔頂から留出する低沸成分を、供給ライン 58 を通じてアルデヒド分離塔 54 に供給し、アセトアルデヒドを除去している。

#### 【0051】

低沸分離塔 57 において、塔頂温度を調整するため、塔頂圧力は、絶対圧力で、10～1,000 kPa 程度の範囲に設定されている。

#### 【0052】

この例では、低沸分離塔 57 において、塔頂温度を高めて、アセトアルデヒドを精度よく分離するため、高沸分離塔及びカルボン酸分離塔での負荷を軽減することができ、効率よく不純物を除去できる。

#### 【0053】

高沸分離塔 48 には、前記低沸分離塔 57 の塔底からの缶出物（高沸成分）が供給され、塔底から缶出し、かつ少なくともプロピオン酸を含む高沸成分と、塔頂から留出し、かつ酢酸を含む低沸成分とに分離され、この低沸成分がカルボン酸分離塔 51 に供給される。高沸分離塔 48 において、塔頂温度（又は塔底温度）を調整するため、塔頂圧力は、絶対圧力で、10～1,000 kPa 程度の範囲に設定されている。

#### 【0054】

カルボン酸分離塔 51 では、高沸分離塔 48 の塔頂からの留出物（低沸成分）が供給され、塔頂から留出され、かつ少なくとも水を含む低沸成分と、塔底から缶出され、かつ精製された酢酸を含む高沸成分とに分離される。カルボン酸分離塔 51 の塔頂から分離された低沸成分は、水、助触媒のヨウ化メチル、酢酸メチルなどを含んでおり、図 2 の例と同様に、反応系にリサイクルしている。なお、カルボン酸分離塔 51 において、塔頂温度（又は塔底温度）を調整するため、塔

頂圧力は、絶対圧力で、10～1,000kPa程度の範囲に設定されている。

#### 【0055】

前記低沸分離塔57の塔頂から留出する低沸成分は、供給ライン58を通じてアルデヒド分離塔54に供給される。アルデヒド分離塔54では、アセトアルデヒドを含む低沸成分を、留出ライン55を通じて塔頂から留出させて除去し、塔底から高沸成分を分離している。塔底から分離した高沸成分は、ヨウ化メチル、水、酢酸メチルなどを含んでおり、これらの成分を有効利用するため、前記高沸成分を第3のリサイクルライン56を通じて反応系（反応器43）にリサイクルし、供給ライン42からのメタノールと合流させて反応器43に供給している。アルデヒド分離塔において、塔頂温度を調整するため、塔頂圧力は、絶対圧力で、10～1,000kPa程度の範囲に設定されている。

#### 【0056】

このような方法により、低沸分離塔57でアセトアルデヒドを精度よく分離できるため、アセトアルデヒドが反応系内に循環することにより酢酸の精製効率が低下するのを抑制できる。また、低沸分離塔57でアセトアルデヒドを精度よく除去できるため、高沸分離塔48及びカルボン酸分離塔51において、分離の負荷を軽減することができ、不純物の分離を効率よく行うことができる。

#### 【0057】

さらに、カルボン酸分離塔51では、図2の例と同様に、酢酸メチルやヨウ化メチルを共存させて、効率よく水と共沸させ、水を除去することにより、酢酸と水とを分離できる。また、多量の酢酸を反応系内に循環させることなく、製品として酢酸を回収できる。

#### 【0058】

また、カルボン酸分離塔51及びアルデヒド分離塔54で分離したヨウ化メチル、水などを反応系にリサイクルすることによりこれらの成分を有効利用できるとともに、水を反応系にリサイクルすると、反応系における触媒系を安定化できる。

#### 【0059】

そのため、高いエネルギー効率で、効率よく不純物を分離でき、低沸分離塔乃

至アルデヒド分離塔の加熱に用いられる蒸気使用量を大幅に低減でき、設備費も低減できる。

#### 【0060】

本発明の製造方法は、カルボン酸を生成するカルボニル化反応（反応工程）と、カルボン酸の精製プロセス（高沸点触媒成分の分離工程及びカルボン酸の精製工程）とで構成され、上記メタノールのカルボニル化に限らず、種々のアルコール又はその誘導体のカルボニル化反応に適用できる。

#### 【0061】

（カルボニル化反応）

カルボニル化反応では、アルコール又はその誘導体（反応性誘導体）を一酸化炭素でカルボニル化する。カルボニル化反応に用いるアルコールとしては、炭素数  $n$  のアルコール、例えば、脂肪族アルコール [メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノールなどのアルカノール ( $C_{1-10}$ アルカノールなど) など]、脂環族アルコール [シクロヘキサノール、シクロオクタノールなどのシクロアルカノール ( $C_{3-10}$ シクロアルカノールなど) など]、芳香族アルコール [フェノールなどのアリールアルコール ( $C_{6-10}$ アリールアルコール (フェノール類など) など) ; ベンジルアルコール、フェネチルアルコールなどのアラルキルアルコール ( $C_{6-10}$ アリール- $C_{1-4}$ アルカノールなど) など] などが例示できる。炭素数  $n$  は、1~14、好ましくは1~10、さらに好ましくは1~6程度である。前記アルコールのうち、脂肪族アルコールが好ましい。脂肪族アルコールの炭素数  $n$  は、例えば、1~6、好ましくは1~4、特に1~3程度である。

#### 【0062】

アルコール誘導体のうち、エステルとしては、生成するカルボン酸と原料アルコールとのエステル、例えば、酢酸メチル、プロピオン酸エチルなどの  $C_{2-6}$ カルボン酸- $C_{1-6}$ アルキルエステルなどが例示できる。エーテル類としては、原料アルコールに対応するエーテル、例えば、メチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテルなどの  $C_{1-6}$ アルキルエーテルなどが例示できる。必要であれば、アルコールとして多価アルコー

ル、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオールなどのアルキレングリコール又はそれらの誘導体（例えば、エステル、ハロゲン化物、エーテルなど）を用いてもよい。

#### 【0063】

前記アルコール又はその誘導体は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

#### 【0064】

好ましい液相反応系では、液体反応成分として炭素数  $n$  のアルコール、好ましくは  $C_{1-4}$  アルコール又はその誘導体（例えば、メタノール、酢酸メチル、ヨウ化メチル、ジメチルエーテルなど）を用いて、炭素数  $n+1$  のカルボン酸又はその誘導体（カルボン酸無水物など）を得てもよい。特に、カルボニル化触媒又は触媒系の存在下、メタノール、酢酸メチル、及びジメチルエーテルから選択された少なくとも一種（特に、少なくともメタノール）と一酸化炭素とを液相反応系で反応させ、酢酸又はその誘導体を生成させる反応系などが好ましい。

#### 【0065】

なお、アルコール又はその誘導体は、前記リサイクルラインを経ることなく直接反応系へ供給してもよい。また、精製工程（例えば、図2に示すカルボン酸分離塔、又は図1及び図3に示すアルデヒド分離塔）から留出するアルコール又はその誘導体は、通常、リサイクルラインを通じて反応器に供給してもよい。

#### 【0066】

前記液相反応は、前記触媒系に限らず、種々の触媒系の存在下で行うことができる。前記触媒系は、通常、カルボニル化触媒と、助触媒又は促進剤とで構成される。

#### 【0067】

前記カルボニル化触媒としては、通常、高沸点の触媒、例えば、金属触媒が使用される。このような触媒としては、遷移金属触媒、特に、周期表第8族金属を含む金属触媒、例えば、コバルト触媒、ロジウム触媒、イリジウム触媒などが例示できる。触媒は、金属単体であってもよく、また、金属酸化物（複合酸化物を含む）、水酸化物、ハロゲン化物（塩化物、臭化物、ヨウ化物など）、カルボン

酸塩（酢酸塩など）、無機酸塩（硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩など）、錯体などの形態でも使用できる。このような金属触媒は、一種で又は二種以上組み合わせて使用できる。

#### 【0068】

好ましい金属触媒は、ロジウム触媒及びイリジウム触媒（特に、ロジウム触媒）である。なお、ロジウムは、通常、反応液中で錯体として存在しているため、ロジウム触媒を用いる場合には、触媒は、反応液中で錯体に変化可能である限り、特に制限されず、種々の形態で使用できる。このようなロジウム触媒としては、特に、ロジウムのハロゲン化物（臭化物、ヨウ化物など）が好ましい。また、触媒は、ハロゲン化物塩（ヨウ化物塩など）及び／又は水を添加することにより反応液中で安定化させることができる。

#### 【0069】

触媒の濃度は、例えば、液相系全体に対して重量基準で5～10,000ppm、好ましくは10～7,000ppm、さらに好ましくは20～5,000ppm（例えば、50～5,000ppm）、特に100～2,000ppm程度である。

#### 【0070】

前記触媒系を構成する助触媒又は促進剤としては、前記ヨウ化リチウム及びヨウ化メチルに限らず、種々のアルカリ金属ハライド（例えば、ヨウ化カリウム、ヨウ化ナトリウムなどのヨウ化物；臭化リチウム、臭化カリウム、臭化ナトリウムなどの臭化物など）、ハロゲン化水素（ヨウ化水素、臭化水素など）、アルキルハライド〔原料アルコールに対応するアルキルハライド（C<sub>1-10</sub>アルキルハライド、好ましくはC<sub>1-4</sub>アルキルハライド）、例えば、ヨウ化メチル、ヨウ化エチル、ヨウ化プロピルなどのヨウ化C<sub>1-10</sub>アルキル（ヨウ化C<sub>1-4</sub>アルキルなど）、これらのヨウ化アルキルに対応する臭化物（臭化メチル、臭化プロピルなど）や塩化物（塩化メチルなど）など〕などが使用できる。なお、アルカリ金属ハライド（特にヨウ化物塩）は、カルボニル化触媒（例えば、ロジウム触媒など）の安定剤としても機能する。これらの助触媒又は促進剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。特に、アルカリ金属ハライド（特にアルカリ金属ヨウ

化物) とアルキルハライド (特にヨウ化アルキル) とを組み合わせる用いるのが好ましい。

#### 【0071】

助触媒又は促進剤の含有量は、液相系全体に対して、0.1～40重量%、好ましくは0.5～30重量%、さらに好ましくは1～25重量%程度である。より具体的には、前記アルコールのカルボニル化反応によるカルボン酸の製造では、ヨウ化メチルなどのアルキルハライドの含有量は、液相系全体に対して、0.1～30重量%、好ましくは1～25重量%、さらに好ましくは5～20重量%程度であり、ヨウ化リチウムなどのアルカリ金属ハライドの含有量は、液相系全体に対して、0.1～50重量%、好ましくは0.5～40重量%、さらに好ましくは1～30重量%程度である。

#### 【0072】

なお、反応系では、カルボン酸エステル (特に、酢酸メチルなどのカルボン酸とアルコールとのエステル) を液相系全体に対して、0.1～75重量%、好ましくは0.2～50重量% (例えば、0.2～25重量%)、さらに好ましくは0.5～20重量% (例えば、1～10重量%) 程度の割合で含有させてもよい。

#### 【0073】

一酸化炭素は、純粋なガスとして使用してもよく、不活性ガス (例えば、窒素、ヘリウム、二酸化炭素など) で希釈して使用してもよい。反応系の一酸化炭素分圧は反応の種類などに応じて適当に選択でき、例えば、アルコールのカルボニル化反応によるカルボン酸の製造では、反応系において、一酸化炭素の分圧は、絶対圧力で、例えば、200～3,000 kPa、好ましくは400～2,000 kPa、さらに好ましくは500～2,000 kPa程度である。

#### 【0074】

なお、一酸化炭素は前記反応器の下部からスパージングにより供給してもよい。

#### 【0075】

反応は溶媒の存在下又は非存在下で行ってもよく、水素ガスの存在下で行って

もよい。

#### 【0076】

また、反応は水の存在下で行ってもよい。反応系における水の存在は、金属触媒（ロジウム触媒など）の安定性や目的とするカルボン酸（酢酸など）の生成速度に影響を与えるため重要である。しかし、反応系において水の割合が多すぎると、精製工程において効率よく水を分離するのが困難になる。従って、反応系における水の割合は、通常、液相系（反応液）における水分濃度として、20重量%以下（例えば、0.001～20重量%程度）、好ましくは0.01～20重量%、さらに好ましくは0.1～15重量%（例えば、1～15重量%）程度である。前記水分濃度が少なすぎると、金属触媒（ロジウム触媒など）の安定性及びカルボン酸（酢酸など）の生成速度が低下し、副生成物（無水酢酸など）の生成が顕著となる虞がある。前記水分濃度が20重量%を超えると、精製工程において、分離及びリサイクルされる水分の量が増加するため、加熱蒸気量や分離除去設備が大きくなり、ひいてはコストが高くなり、工業的に好ましくない。

#### 【0077】

カルボニル化反応において、反応温度および圧力は、例えば、反応温度100～250℃（好ましくは150～220℃、さらに好ましくは170～210℃）程度、反応圧力（絶対圧力）1,000～5,000kPa（例えば、1,500～4,000kPa）程度であってもよい。

#### 【0078】

前記カルボニル化反応では、炭素数 $n$ のアルコール（メタノールなど）に対応する炭素数 $n+1$ のカルボン酸（酢酸など）が生成するとともに、生成したカルボン酸とアルコールとのエステル（酢酸メチルなど）、エステル化反応に伴って水、さらには前記アルコールに対応する炭素数 $n+1$ のアルデヒド（アセトアルデヒドなど）及び炭素数 $n+2$ のカルボン酸（プロピオン酸など）などが生成する。

#### 【0079】

（カルボン酸の精製）

本発明では、高沸点触媒成分（又は金属触媒成分）の分離工程(A)、及びカル

ボン酸の精製工程(B)によりカルボニル化反応生成物からカルボン酸を精製する。

### 【0080】

#### (A)高沸点触媒成分の分離工程

高沸点触媒成分の分離工程では、前記反応系で得られた反応混合物から、高沸点触媒成分（金属触媒成分、例えば、ロジウム触媒などのカルボニル化触媒及びアルカリ金属ハライド）を分離する。これらの高沸点触媒成分の分離は、慣用の分離方法又は分離装置により行うことができるが、通常、蒸留塔（棚段塔、充填塔、フラッシュ蒸留塔など）などを利用して行うことができる。また、蒸留と、工業的に汎用されるミストや固体の捕集方法とを併用して、金属触媒成分を分離してもよい。

### 【0081】

前記反応混合物は、蒸留により、反応生成物を含む低沸成分としての蒸気成分と、高沸成分としての液体成分とに分離される。分離工程では、反応混合物を加熱してもよく、加熱することなく蒸気成分と液体成分とを分離してもよい。例えば、フラッシュ蒸留を利用する場合、断熱フラッシュにおいては、加熱することなく減圧することにより反応混合物から蒸気成分と液体成分とに分離でき、恒温フラッシュでは、反応混合物を加熱し減圧することにより反応混合物から蒸気成分と液体成分とに分離でき、これらのフラッシュ条件を組み合わせ、反応混合物を分離してもよい。これらのフラッシュ蒸留は、例えば、反応混合物を80～200℃程度の温度で圧力（絶対圧力）50～1,000kPa（例えば、100～1,000kPa）程度で行うことができる。

### 【0082】

触媒の分離工程は、単一の工程で構成してもよく、複数の工程を組み合わせ、構成してもよい。このようにして分離された高沸点触媒成分（金属触媒成分）は、通常、反応系にリサイクルされる。

### 【0083】

なお、高沸点触媒成分及び炭素数  $n+2$  のカルボン酸を含む高沸点成分を反応混合物から分離し、前記高沸点成分を高沸点触媒成分と炭素数  $n+2$  のカルボン

酸とに分離してもよい。

【0084】

(B)精製工程

精製工程では、高沸分離塔及びカルボン酸分離塔によりカルボン酸を精製できる。また、アルデヒドを含む粗液を高沸分離塔に供給してもよく、低沸分離塔で予めアルデヒドを分離した粗液を高沸分離塔に供給してもよい。カルボン酸の精製過程で分離したアルデヒドを含む成分（低沸成分）は、通常、有用成分（炭素数  $n+1$  のカルボン酸と炭素数  $n$  のアルコールとのエステル、アルキルハライド、水など）を含んでおり、後続する分離ユニット（アルデヒド分離塔）により、目的カルボン酸の品質を低下させるアルデヒドと有用成分とに分離し、この有用成分を反応系にリサイクルしてもよい。

【0085】

精製工程では、例えば、(b1)高沸分離塔、カルボン酸分離塔及びアルデヒド分離塔、(b2)低沸分離塔、高沸分離塔及びカルボン酸分離塔、(b3)低沸分離塔、高沸分離塔、カルボン酸分離塔及びアルデヒド分離塔などの順に組み合わせたシステムにより効率よくカルボン酸を精製できる。なお、低沸分離塔、高沸分離塔、カルボン酸分離塔、及びアルデヒド分離塔としては、例えば、慣用の蒸留塔、例えば、棚段塔、充填塔、フラッシュ蒸留塔などが使用できる。

【0086】

前記触媒分離塔において高沸点触媒成分が除去された低沸成分（粗液）は、通常、主に、炭素数  $n+1$  のアルデヒド、炭素数  $n+2$  のカルボン酸、炭素数  $n+1$  のカルボン酸、このカルボン酸と炭素数  $n$  のアルコールとのエステル、アルキルハライド、水などを含んでいる。低沸成分（粗液）に含まれる前記アルデヒドは、予め低沸成分として分離するため、必要により低沸分離塔に供給してもよく、適当な段階（アルデヒド分離塔）で炭素数  $n+1$  のアルデヒドを分離してもよい。

【0087】

(1)低沸分離塔

低沸分離塔における蒸留温度（塔頂温度）及び圧力（塔頂圧力）は、低沸成分

として分離するアルデヒドと、高沸成分との沸点差を利用して、少なくとも炭素数  $n+1$  のアルデヒド（さらには前記アルデヒド及びヨウ化メチルなどのアルキルハライド）を分離可能であれば特に制限されず、アルデヒド及び目的とするカルボン酸並びに蒸留塔の種類などに応じて選択できる。例えば、酢酸の精製を棚段塔で行う場合、塔頂圧力は、絶対圧力で、 $10 \sim 1,000 \text{ kPa}$ 、好ましくは  $10 \sim 700 \text{ kPa}$ 、さらに好ましくは  $50 \sim 500 \text{ kPa}$  程度である。塔頂圧力が低すぎると、アルデヒド（特に酢酸の精製におけるアセトアルデヒド）の沸点が低くなり、ガス成分を凝縮させるためには温度を下げる必要が生じ、コスト的に好ましくない。また、塔頂圧力が大きすぎると、圧力が必要以上に付加されて塔内温度が上昇し、塔内で濃縮されたアルデヒド（特にアセトアルデヒド）が高温に晒されることにより、塔内で重合する虞がある。

#### 【0088】

また、塔頂温度は、塔頂圧力を調整することにより調整でき、例えば、 $20 \sim 180^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $30 \sim 150^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは  $40 \sim 120^\circ\text{C}$  程度であつてもよい。前記のように、低沸分離塔で、塔頂温度を高くすることにより、アルデヒドとともに、アルキルハライド、カルボン酸エステル、水なども低沸成分として分離してもよい。このような低沸成分は、アルデヒド分離塔に供給し、アルデヒドと有用成分（アルキルハライド、カルボン酸エステル及び水）とを分離することもできる。このような場合、塔頂温度は、 $20 \sim 180^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $30 \sim 150^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは  $40 \sim 120^\circ\text{C}$  程度であつてもよい。

#### 【0089】

また、棚段塔の場合、理論段は、特に制限されず、分離成分の種類に応じて、 $5 \sim 30$  段、好ましくは  $7 \sim 25$  段、さらに好ましくは  $8 \sim 20$  段程度である。また、低沸分離塔で、アルデヒドを高度に（又は精度よく）分離するため、理論段を、 $20 \sim 80$  段、好ましくは  $25 \sim 60$  段、さらに好ましくは  $30 \sim 50$  段程度とすることもできる。このような段数の蒸留塔でアルデヒドを除去すると後続する蒸留塔での負荷を大きく低減できる。

#### 【0090】

低沸分離塔において、還流比は、前記理論段数に応じて、例えば、 $0.5 \sim 3$

、000、好ましくは1～2、000程度から選択してもよく、通常、理論段数を多くすると、還流比を低減してもよい。なお、前記触媒成分の分離工程から前記高沸点触媒成分を除去した低沸成分を低沸分離塔の塔頂から供給することにより還流させなくてもよい。

#### 【0091】

低沸分離塔で分離された高沸成分は、通常、主に、炭素数  $n+2$  のカルボン酸、炭素数  $n+1$  のカルボン酸、エステル、アルキルハライド及び水などを含んでいる。

#### 【0092】

##### (2) 高沸分離塔

高沸分離塔では、炭素数  $n+1$  のカルボン酸と炭素数  $n+2$  のカルボン酸とが沸点差を利用して効率よく分離できることに着目して、前記触媒分離塔で分離された低沸成分又は低沸分離塔で分離された高沸成分から、炭素数  $n+2$  のカルボン酸（プロピオン酸など）を高沸成分として系外に除去する。そのため、例えば、プロピオン酸と酢酸とを容易かつ精度よく分離できる。

#### 【0093】

高沸分離塔における蒸留温度及び圧力は、炭素数  $n+2$  のカルボン酸（プロピオン酸など）と目的カルボン酸（炭素数  $n+1$  のカルボン酸）との沸点差を利用して、少なくとも炭素数  $n+2$  のカルボン酸（プロピオン酸など）を高沸成分として分離可能であれば特に制限されず、前記炭素数  $n+2$  及び  $n+1$  のカルボン酸並びに蒸留塔の種類などに応じて選択できる。

#### 【0094】

例えば、目的カルボン酸としての酢酸を棚段塔で精製する場合、塔頂圧力は、絶対圧力で、10～1,000 kPa、好ましくは10～700 kPa、さらに好ましくは10～500 kPa程度である。塔頂圧力が低すぎると、酢酸、水、ヨウ化メチル、場合によりアセトアルデヒドなどの低沸成分の分離効率が低くなり、ガス成分を効率よく凝縮させるためには温度を下げる必要が生じ、コスト面で不利となる虞がある。また、塔頂圧力が高すぎると、必要以上に圧力が付加されて、塔底温度が上昇し、さらに塔底温度の上昇に伴って、加熱蒸気の圧力が上

昇するため、設備を補強する必要が生じ、コスト面で不利となる虞がある。

【0095】

また、塔底温度は、塔頂圧力を調整することにより調整できる。例えば、酢酸の精製において、棚段塔を利用する場合、170℃以下（例えば、50～170℃程度）、好ましくは70～170℃、さらに好ましくは100～170℃程度である。なお、予め低沸分離塔でアルデヒドが分離された高沸成分から炭素数  $n+2$  のカルボン酸を分離する場合には、高沸分離塔の塔底温度は、例えば、130～170℃、好ましくは140～170℃、さらに好ましくは150～170℃程度であってもよい。高沸分離塔において、塔底温度が170℃を超えると、酢酸の脱水反応により塔底において、無水酢酸が生成し、塔頂から留出して製品酢酸に混入する虞がある。

【0096】

棚段塔の場合、理論段は、特に制限されず、分離成分の種類に応じて、5～30段、好ましくは7～25段、さらに好ましくは8～20段程度である。

【0097】

また、予め低沸分離塔でアルデヒドを分離する場合には、高沸分離塔の理論段は、7～30段、好ましくは8～25段、さらに好ましくは10～20段程度であってもよく、通常、低沸分離塔の理論段よりも多くてもよい。なお、前記のように、理論段の多い低沸分離塔を用いて、アルデヒドを予め高度に分離すると、アルデヒドとともに他の低沸不純物も低沸分離塔で分離されるため、高沸分離塔では、低沸分離塔の理論段より少ない理論段の蒸留塔で低沸成分と高沸成分とを精度よく分離することができる。このような場合、高沸分離塔の理論段は、例えば、15～60段、好ましくは15～50段、さらに好ましくは20～40段程度であってもよい。

【0098】

高沸分離塔において、還流比は、前記理論段数に応じて、例えば、0.5～1.0、好ましくは0.7～5程度から選択してもよい。通常、理論段数を多くして、還流比を低減してもよい。なお、前記触媒成分の分離工程から前記高沸点触媒成分を除去した低沸成分を高沸分離塔の塔頂から供給することにより還流させな

くてもよい。

### 【0099】

また、予め低沸分離塔でアルデヒドを分離する場合は、高沸分離塔の還流比は、前記理論段数に応じて、例えば、0.1～10、好ましくは0.5～5（例えば、0.7～5）程度であつてもよい。

### 【0100】

高沸分離塔で分離される低沸成分には、通常、主に、炭素数  $n+1$  のアルデヒド、炭素数  $n+1$  のカルボン酸、エステル、アルキルハライド及び水などが含まれる。なお、予め低沸分離塔でアルデヒドを分離する場合、前記低沸成分には、主に、前記アルデヒドを除く炭素数  $n+1$  のカルボン酸、エステル、アルキルハライド及び水などが含まれる。

### 【0101】

なお、助触媒としてヨウ化物塩（アルカリ金属ヨウ化物、ヨウ化アルキルなど）を用いると、水の作用により、還元生成物であるヨウ化水素が生成する。このヨウ化水素は、水と最高沸点（127℃）共沸物を生成するため、含水カルボン酸（酢酸など）から分離できず、製品酢酸に混入する虞がある。従つて、高沸分離塔において、加熱条件（温度、圧力など）を調整するとともに、塔内にヨウ化水素濃縮部を形成させ、このヨウ化水素濃縮部からサイドカットにより拔取り、かつヨウ化水素を含む留分を、反応系にリサイクルしてもよく、基質アルコール（メタノールなど）を前記濃縮部（又は好ましくはサイドカットしたヨウ化水素を含む留分）に供給して、ヨウ化水素をヨウ化アルキル（ヨウ化メチルなど）に転換させた後、反応系にリサイクルしてもよい。このような方法により、より高品質の酢酸を得ることができる。

### 【0102】

#### (3) カルボン酸分離塔

高沸分離塔で分離され、かつ炭素数  $n+1$  のカルボン酸を含む低沸成分は、通常、水（例えば、エステル化により生成する水）、アルキルハライド及びカルボン酸エステル、場合により炭素数  $n+1$  のアルデヒドを含んでいる。そのため、アルキルハライドやカルボン酸エステルを水の共沸成分として利用でき、エステ

ル及び／又はアルキルハライド、並びに水の存在下で蒸留することにより、炭素数  $n+1$  のカルボン酸を含む成分から水を効率よく分離できる。

#### 【0103】

カルボン酸分離塔における蒸留温度（塔頂温度又は塔底温度）及び圧力（塔頂圧力）は、低沸成分と、高沸成分としての目的カルボン酸との沸点差を利用して、水、カルボン酸エステル、アルキルハライドや、場合によりアルデヒドを低沸成分（又は共沸成分）として分離可能であれば特に制限されず、低沸成分及び目的とするカルボン酸並びに蒸留塔の種類などに応じて選択できる。例えば、酢酸の精製を棚段塔で行う場合、塔頂圧力は、絶対圧力で、 $10 \sim 1,000 \text{ kPa}$ 、好ましくは  $10 \sim 700 \text{ kPa}$ 、さらに好ましくは  $50 \sim 500 \text{ kPa}$  程度であつてもよい。塔頂圧力が低すぎると、低沸成分（水、ヨウ化メチル、酢酸メチル、場合によりアルデヒド（特に酢酸の精製におけるアセトアルデヒド））の分離効率が低くなり、ガス成分を効率よく凝縮させるためには温度を下げる必要が生じ、コスト的に好ましくない。また、塔頂圧力が大きすぎると、圧力が必要以上に付加されて塔内温度が上昇し、塔内にアルデヒドが存在する場合には、塔内で濃縮されたアルデヒド（特にアセトアルデヒド）が高温に晒されることにより、塔内で重合する虞がある。さらに、加熱蒸気の圧力も上昇するため、設備を補強する必要が生じ、コスト面で不利となる虞がある。

#### 【0104】

塔底温度は、塔頂圧力を調整することにより調整できる。例えば、酢酸の精製において、棚段塔を利用する場合、 $170^\circ\text{C}$  以下（例えば、 $50 \sim 170^\circ\text{C}$  程度）、好ましくは  $70 \sim 170^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは  $90 \sim 170^\circ\text{C}$  程度である。また、予め低沸分離塔においてアルデヒドが分離されている場合、カルボン酸分離塔の塔底温度は、例えば、 $130 \sim 170^\circ\text{C}$  程度）、好ましくは  $140 \sim 170^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは  $150 \sim 170^\circ\text{C}$  程度であつてもよい。カルボン酸分離塔の塔底温度が  $170^\circ\text{C}$  を超えると、酢酸の脱水反応により塔底において、無水酢酸が生成し、製品酢酸に混入する虞がある。

#### 【0105】

棚段塔の場合、理論段は、特に制限されず、分離成分の種類に応じて、 $20 \sim$

60段、好ましくは25～55段、さらに好ましくは30～50段程度であり、通常、高沸分離塔の理論段よりも多くてもよい。

#### 【0106】

また、予め低沸分離塔でアルデヒドが分離されている場合、前記カルボン酸分離塔の理論段は、特に制限されず、分離成分の種類に応じて、10～80段、好ましくは15～60段（例えば、15～50段）、さらに好ましくは20～50段（例えば、30～50段）程度であり、通常、前記高沸分離塔の理論段よりも多くてもよい。また、理論段の多い低沸分離塔を用いて、アルデヒドを高度に分離すると、アルデヒドとともに他の低沸不純物も分離されるとともに、高沸分離塔でも不純物が効率よく分離されるため、カルボン酸分離塔では、低沸分離塔及び／又は高沸分離塔の理論段より少ない理論段の蒸留塔で低沸成分と高沸成分とを精度よく分離することができる。このような場合、カルボン酸分離塔の理論段は、7～50段、好ましくは8～40段、さらに好ましくは10～30段程度であってもよい。

#### 【0107】

カルボン酸分離塔において、還流比は、前記理論段数に応じて、例えば、0.5～20、好ましくは1～10程度から選択できる。また、低沸分離塔で予めアルデヒドが分離されている場合、カルボン酸分離塔の還流比は、理論段数に応じて、例えば、1～100、好ましくは1.5～80程度であってもよい。

#### 【0108】

カルボン酸分離塔から分離される低沸成分には、通常、主に炭素数  $n+1$  のアルデヒドの他、エステル、アルキルハライド、及び水などの共沸成分又は有用成分が含まれる。この有用成分は、後続する分離ユニット（アルデヒド分離塔）により、アルデヒドと有用成分とに分離して、有用成分を反応系にリサイクルできる。また、低沸分離塔で予めアルデヒドが分離されている場合、前記低沸成分には、主に、エステル、アルキルハライド、及び水などの有用成分が含まれるため、反応系にリサイクルできる。

#### 【0109】

なお、カルボン酸分離塔内に、ヨウ化水素が存在する場合には、カルボン酸分

離塔において、加熱条件（温度、圧力など）を調整するとともに、塔内にヨウ化水素濃縮部を形成させ、このヨウ化水素濃縮部からサイドカットにより留出し、かつヨウ化水素を含む留分を、反応系にリサイクルしてもよく、基質アルコール（メタノールなど）を前記濃縮部（好ましくはサイドカットしたヨウ化水素を含む留分）に供給して、ヨウ化水素をヨウ化アルキル（ヨウ化メチルなど）に転換させた後、反応系にリサイクルしてもよい。

#### 【0110】

また、カルボン酸分離塔に基質アルコール（メタノールなど）などを供給又は注入することなどにより、塔内のヨウ化水素をヨウ化アルキル（ヨウ化メチルなど）などに転換させ、低沸成分として分離させることにより、目的カルボン酸の純度を改善してもよい。さらに水などの有用成分を含む前記低沸成分は、反応器にリサイクルしてもよい。

#### 【0111】

また、製品カルボン酸（酢酸など）の純度を向上させるには、カルボン酸分離塔の塔底に近い部位からサイドカットして製品カルボン酸を抜取ったり、還元性物質（アセトアルデヒドやクロトンアルデヒドなどのアルデヒド類など）をオゾン処理することにより製品カルボン酸への混入を防いでもよい。さらに、製品カルボン酸を留出させた後、銀交換したイオン交換樹脂で処理することなどにより、不純物（ヨウ化ヘキシルなどのヨウ化アルキルなど）を除去し、カルボン酸の純度を向上させてもよい。

#### 【0112】

このような方法により、より高品質の酢酸を得ることができる。

#### 【0113】

前記高沸点触媒成分分離のための蒸留工程、低沸分離塔、高沸分離塔及びカルボン酸分離塔において、低沸成分は、ガスの形態で、次工程又は次分離塔（蒸留塔）に供給してもよいが、通常、凝縮させて液体の状態で、次工程又は次分離塔（蒸留塔）に供給できる。

#### 【0114】

(4) アルデヒド分離塔

触媒分離塔で分離され、かつアルデヒドを含む低沸成分を高沸分離塔に供給すると、カルボン酸分離塔からの低沸成分は、通常、アルデヒド以外に、水、アルキルハライド（ヨウ化メチルなど）、カルボン酸エステル（酢酸メチルなど）、目的カルボン酸などを含んでいる。そのため、前記カルボン酸分離塔からの低沸成分をさらにアルデヒド分離塔に供給して、アルデヒドを低沸成分として除去し、得られた高沸成分（水、アルキルハライド、カルボン酸エステル、目的カルボン酸などを含む）を反応系にリサイクルしてもよい。なお、アルデヒド（アセトアルデヒドなど）は、他の不純物に比べて蒸気圧が高いため、アルデヒド分離塔で容易に分離することが可能である。

#### 【0115】

また、予め前記低沸分離塔において、アルデヒドを高度に分離すると、低沸分離塔からの低沸成分は、通常、アルデヒド（アセトアルデヒドなど）以外に、アルキルハライド（ヨウ化メチルなど）、水、カルボン酸エステル（酢酸メチルなど）などを含んでいる。このような場合、さらにアルデヒド分離塔に供給して、アルデヒドを低沸成分として除去し、得られた高沸成分（アルキルハライド、水、カルボン酸エステル、目的カルボン酸などを含む）を反応系にリサイクルしてもよい。

#### 【0116】

前記アルデヒド分離塔において、温度（塔頂温度）及び圧力（塔頂圧力）は、アルデヒドと他の成分（特にアルキルハライド）との沸点差を利用して、前記高沸分離塔で得られた低沸成分から、少なくともアルデヒド（アセトアルデヒドなど）を低沸成分として分離可能であれば特に制限されず、アルデヒド及びアルキルハライド並びに蒸留塔の種類などに応じて選択できる。例えば、酢酸の精製において、アルデヒド分離塔が棚段塔の場合、塔頂圧力は、絶対圧力で、10～1,000 kPa、好ましくは10～700 kPa、さらに好ましくは10～500 kPa程度である。塔頂圧力が低すぎると、アセトアルデヒドの分離効率が低くなり、ガス成分を効率よく凝縮させるためには温度を下げる必要が生じ、コスト的に好ましくない。また、塔頂圧力が大きすぎると、圧力が必要以上に付加されて塔内温度が上昇し、塔内で濃縮されたアセトアルデヒドが高温に晒されるこ

とにより、塔内で重合し、高沸成分に混入する虞がある。

【0117】

また、塔頂温度は、塔頂圧力を調整することにより調整でき、例えば、10～80℃、好ましくは20～70℃、さらに好ましくは40～60℃程度である。

【0118】

アルデヒド分離塔が、棚段塔の場合、理論段は、通常、高沸分離塔の理論段より多くてもよく、分離成分の種類に応じて、例えば、5～40段、好ましくは8～35段、さらに好ましくは10～30段程度であってもよい。また、低沸分離塔で分離され、かつアルデヒドを含む低沸成分をアルデヒド分離塔に供給する場合、アルデヒド分離塔の理論段は、棚段塔の場合、通常、前記低沸分離塔の理論段より多くてもよく、分離成分の種類に応じて、例えば、10～80段、好ましくは20～60段、さらに好ましくは30～50段程度から選択できる。

【0119】

アルデヒド分離塔において、還流比は、前記理論段数に応じて、1～1,000, 好ましくは10～800、さらに好ましくは50～600（例えば、100～600）程度から選択できる。

【0120】

なお、触媒分離塔で分離され、かつアルデヒドを含む低沸成分（粗液）を高沸分離塔に供給すると、アルデヒド分離塔に、ヨウ化水素が存在する場合がある。このような場合、アルデヒド分離塔に基質アルコール（メタノールなど）などを供給又は注入することなどにより、塔内に存在するヨウ化水素をヨウ化アルキル（ヨウ化メチルなど）などに転換させ、アルデヒド分離塔において高沸成分として分離し、反応系にリサイクルしてもよい。

【0121】

本発明では、このような分離精製工程により、エネルギー効率を大きくでき、従来の精製方法に比べて、カルボン酸1,000g当たりの蒸気使用量を大幅に低減できる。例えば、酢酸の精製〔例えば、(1)高沸分離塔、カルボン酸分離塔及びアルデヒド分離塔、(2)低沸分離塔、高沸分離塔及びカルボン酸分離塔、(3)低沸分離塔、高沸分離塔、カルボン酸分離塔及びアルデヒド分離塔など〕におい

て加熱に必要な蒸気使用量は、酢酸 1,000 g に対して、500～2,000 g、好ましくは 500～1,500 g、さらに好ましくは 600～1,000 g 程度である。

#### 【0122】

本発明では、前記のような一連の工程、特にカルボン酸分離塔において、水と共沸可能なカルボン酸エステルやヨウ化メチルなどのアルキルハライドを共存させることができるため、過剰のカルボン酸を系内に循環させることなく、効率よく水を除去できる。また、低沸分離塔やアルデヒド分離塔で効率よくアルデヒドを除去できる。そのため、高いエネルギー効率及び低コストでカルボン酸（酢酸など）を高度に精製でき、エネルギーコスト及び設備費も低減できる。従って、本発明は工業的なカルボン酸の製造に有用である。

#### 【0123】

##### 【発明の効果】

本発明では、カルボニル化による反応混合物から少なくとも炭素数  $n+2$  のカルボン酸を除去した後、少なくとも反応系で生成した水とカルボン酸とアルコールとのエステルの存在下で蒸留するので、前記反応混合物から、不純物を効率よく分離し、簡便に効率よくカルボン酸（特に酢酸）を製造できる。また、過剰のカルボン酸（特に酢酸）を系内に循環させることなく、水を除去しつつ、精製されたカルボン酸を製造できる。さらに、反応系で生成するエステルと水とを共沸成分として利用できるので、共沸成分を添加することなく、カルボン酸（特に酢酸）を高度に精製でき、高いエネルギー効率で、高度に精製されたカルボン酸（特に酢酸）を製造できる。

#### 【0124】

##### 【実施例】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、実施例中、圧力は絶対圧力を示す。

#### 【0125】

##### 実施例 1

### (1) カルボニル化反応

混合物（液相系）中、ロジウム触媒濃度が 400 ppm、ヨウ化リチウムの濃度が 0.5 モル/L、ヨウ化メチルの濃度が 14 重量% 及び水の濃度が 8 重量% になるように、反応器に所定量のロジウム触媒、ヨウ化リチウム、ヨウ化メチル及び水を仕込んだ。前記反応器に一酸化炭素及びメタノールを連続的に供給しながら、187℃で反応させ、酢酸を生成させた。

#### 【0126】

### (2) 高沸点触媒成分の分離工程

反応工程(1)で得られた反応混合物（反応粗液）は蒸留塔（触媒分離塔）（温度 132℃、圧力 252 kPa）を用いて蒸留し、低揮発性相（高沸成分）と高揮発性相（低沸成分）とに分離した。主としてロジウム触媒及びヨウ化物塩（ヨウ化リチウム）を含むとともに、少量のヨウ化メチル、水、及び酢酸を含む低揮発性相は触媒分離塔の下部から、反応工程に返送した。一方、酢酸と共に、酢酸メチル、ヨウ化メチル及び水を含む高揮発性相は触媒分離塔の塔頂から留出液として留出させた。この留出液の組成は、ヨウ化メチル 33.77 重量%、酢酸メチル 3.58 重量%、水 7.60 重量%、プロピオン酸 0.01 重量%、アセトアルデヒド 0.01 重量% であり、残りが酢酸であった。

#### 【0127】

### (3) 精製工程

前記高沸点触媒成分の分離工程(2)で得られた塔頂からの留出液（粗液）を、蒸留塔（高沸分離塔）（理論段で 12 段、操作圧力は塔頂圧力で 196 kPa）の塔頂に 1,200 g/h の速度で仕込んだ。なお、塔頂に仕込んだため、高沸分離塔の還流は不要であった。塔底から缶出量 0.7 g/h で、缶出液を缶出させた。缶出液の組成は、プロピオン酸 2.56 重量% で、残りが酢酸であった。

#### 【0128】

前記高沸分離塔の塔頂から留出した留出液を、蒸留塔（カルボン酸分離塔）（理論段で 38 段、操作圧力は、塔頂圧力で 98 kPa）の上から 17 段目に 1199.3 g/h の速度で仕込んだ。カルボン酸分離塔の還流比は 2.2 であり、塔底から 625 g/h の缶出量で製品酢酸を得た。この塔底からの缶出液の組成

は、水 300 ppm、プロピオン酸 160 ppm であり、残りが酢酸であった。

#### 【0129】

前記カルボン酸分離塔の塔頂から留出した留出液を、アルデヒド分離塔（理論段で 18 段、操作圧力は、塔頂圧力で 196 kPa）の上から 9 段目に、574.3 g/h の速度で仕込んだ。アルデヒド分離塔の還流比は 200 であり、塔底から 573.3 g/h の缶出量で缶出させた。塔底からの缶出液の組成はヨウ化メチル 70.5 重量%、酢酸メチル 7.5 重量%、水 16 重量%、残りが酢酸であった。

#### 【0130】

前記高沸分離塔からアルデヒド分離塔までの加熱に用いた蒸気使用量は、製品酢酸 1,000 g に対して 744 g であった。

#### 【0131】

##### 実施例 2

##### (1) 精製工程

実施例 1 の高沸点触媒成分の分離工程 (2) で得られた塔頂からの留出液（粗液）を、第 1 蒸留塔（低沸分離塔）（理論段で 10 段、操作圧力は塔頂圧力で 294 kPa）の上から 9 段目に 1,200 g/h の速度で仕込んだ。低沸分離塔の還流比は 1,592 であり、塔頂から留出液を 0.6 g/h の留出量で留出させた。前記塔頂からの留出液の組成は、アセトアルデヒド 20 重量%、水 3 重量%、残りがヨウ化メチルであった。

#### 【0132】

前記低沸分離塔の塔底から缶出させた缶出液を、第 2 蒸留塔（高沸分離塔）（理論段で 14 段、蒸留塔の操作圧力は、塔頂圧力で 101 kPa）の塔頂から 1,199.4 g/h の速度で仕込んだ。なお、前記缶出液は塔頂に仕込んだため、高沸分離塔の還流は不要であった。前記高沸分離塔の塔底から 0.6 g/h の缶出量で缶出液を缶出させた。塔底からの缶出液の組成は、プロピオン酸 4.6 重量%であり、残りが酢酸であった。

#### 【0133】

高沸分離塔の塔頂から留出させた留出液を、第 3 蒸留塔（カルボン酸分離塔）

(理論段で40段、操作圧力は、塔頂圧力で101kPa)の上から15段目に1,198.8g/hの速度で仕込んだ。カルボン酸分離塔の還流比は2.09であり、塔底から625g/hの缶出量で製品酢酸を得た。得られた缶出液の組成は、水が300ppm、プロピオン酸が148ppmであり、残りが酢酸であった。

#### 【0134】

カルボン酸分離塔において、塔頂から得られた留出液の組成は、ヨウ化メチル70.5重量%、酢酸メチル7.5重量%、水16重量%、残りが酢酸であった。

#### 【0135】

前記低沸分離塔からカルボン酸分離塔までの加熱に用いた蒸気使用量は、製品酢酸1,000gに対して884gであった。

#### 【0136】

##### 実施例3

##### (1)精製工程

実施例1の高沸点触媒成分の分離工程(2)の塔頂からの留出液(粗液)を、第1蒸留塔(低沸分離塔)(理論段で40段、操作圧力は塔頂圧力で101kPa)の上から22段目に1200g/hの速度で仕込んだ。低沸分離塔の還流比は1.37であり、塔底から缶出液を631.1g/hの缶出量で缶出させた。缶出液の組成は、水0.9重量%、プロピオン酸0.02重量%、残りが酢酸であった。

#### 【0137】

前記低沸分離塔の塔底からの缶出液を、第2蒸留塔(高沸分離塔)(理論段で27段、操作圧力は、塔頂圧力で98kPa)の上から2段目に631.1g/hの速度で仕込んだ。高沸分離塔の還流比は1であり、塔底から0.3g/hの缶出量で缶出液を缶出させた。塔底からの缶出液の組成は、プロピオン酸2.1重量%であり、残りが酢酸であった。

#### 【0138】

前記高沸分離塔の塔頂からの留出液を、第3蒸留塔(カルボン酸分離塔)(理

論段で 20 段、操作圧力は、塔頂圧力で 98 kPa) の上から 12 段目に 630 . 8 g/h の速度で仕込んだ。カルボン酸分離塔の還流比は 62 . 4 であり、塔底から 625 g/h の缶出量で製品酢酸を得た。得られた缶出液の組成は、水が 300 ppm、プロピオン酸が 152 ppm であり、残りが酢酸であった。

#### 【0139】

前記低沸分離塔の塔頂からの留出液を、さらに第 4 蒸留塔 (アルデヒド分離塔) (理論段で 40 段、操作圧力は塔頂圧力で 196 kPa) の上から 40 段目に 568 . 9 g/h の速度で仕込んだ。アルデヒド分離塔の還流比は 400 であり、塔底から 568 . 3 g/h の缶出量で缶出液を得た。得られた缶出液の組成は、ヨウ化メチル 71 . 5 重量%、酢酸メチル 7 . 6 重量%、水 16 重量%、残りが酢酸であった。

#### 【0140】

前記第 1 蒸留塔 (低沸分離塔) から第 4 蒸留塔 (アルデヒド分離塔) までの加熱に用いた蒸気使用量は、製品酢酸 1,000 g に対して 1,078 g であった。

#### 【0141】

実施例 2 の設備費を 1 とすると、実施例 3 の設備費は 3 . 8 倍となった。

#### 【0142】

比較例 1

図 4 に示すフロー図に従って、酢酸を精製した。

#### 【0143】

(1) カルボニル化反応

混合物 (液相系) 中、ロジウム触媒濃度が 400 ppm、ヨウ化リチウムの濃度が 0 . 5 モル/L、ヨウ化メチルの濃度が 14 重量% 及び水の濃度が 8 重量% になるように、反応器 63 に所定量のロジウム触媒、ヨウ化リチウム、ヨウ化メチル及び水を仕込んだ。前記反応器 63 に一酸化炭素及びメタノールを供給ライン 61 及び 62 を通じてそれぞれ連続的に供給しながら、187℃ で反応させ、酢酸を生成させた。

#### 【0144】

## (2) 高沸点触媒成分の分離工程

カルボニル化反応(1)で得られた反応混合物(反応粗液)は供給ライン64を通じて、蒸留塔(触媒分離塔)65(温度132℃、圧力252kPa)に供給し、低揮発性相(高沸成分)と高揮発性相(低沸成分)とに分離した。主としてロジウム触媒及びヨウ化物塩(ヨウ化リチウム)を含むとともに、少量のヨウ化メチル、水、及び酢酸を含む低揮発性相は触媒分離塔の下部から、リサイクルライン67を通じて反応系63に返送した。一方、酢酸と共に、酢酸メチル、ヨウ化メチル及び水を含む高揮発性相は触媒分離塔の塔頂から留出液として留出させた。この留出液の組成は、ヨウ化メチル33.77重量%、酢酸メチル3.58重量%、水7.60重量%、プロピオン酸0.01重量%、アセトアルデヒド0.01重量%であり、残りが酢酸であった。

【0145】

## (3) 精製工程

高沸点触媒成分の分離工程(2)の塔頂からの留出液(粗液)を、供給ライン66を通じて、第1蒸留塔68(理論段で12段、操作圧力は塔頂圧力で235.2kPa)の上から12段目に1,200g/hの速度で仕込んだ。高沸分離塔68の還流比は0.87であり、塔底から缶出ライン71を通じて、12g/hの缶出量で缶出液を缶出させ、塔頂から留出ライン69を通じて、低沸物を除去した。また、第1蒸留塔の上から10段目でサイドカットし、667g/hの抜き取り量でサイドカット液を抜取った。前記缶出液の組成は、酢酸メチル0.02重量%、水1.64重量%、プロピオン酸0.05重量%で残りが酢酸であった。前記サイドカット液の組成は、ヨウ化メチル1.3重量%、水4.9重量%、プロピオン酸0.017重量%で残りが酢酸であった。

【0146】

前記第1蒸留塔のサイドカット液を、供給ライン70を通じて、第2蒸留塔72(理論段で19段、操作圧力は塔頂圧力で274.4kPa)の上から3段目に667g/hの速度で仕込んだ。第2蒸留塔72の還流比は8であり、塔頂から低沸成分を留出ライン73を通じて分離し、塔底から600g/hの缶出量で缶出液を得た。得られた缶出液の組成は、水0.6重量%、プロピオン酸0.0

17重量%で残りが酢酸であった。

【0147】

前記第2蒸留塔の塔底から得られた缶出液を、供給ライン74を通じて第3蒸留塔75（理論段で16段、操作圧力は、塔頂圧力で215.6 kPa）の上から7段目に600 g/hの速度で仕込んだ。第3蒸留塔75の還流比は5であり、塔底から缶出ライン77を通じて高沸成分を分離し、塔頂から、留出量599.46 g/hで留出液を得た。得られた留出液の組成は、水0.6重量%、プロピオン酸0.015重量%で、残りが酢酸であった。

【0148】

前記第3蒸留塔の塔頂からの留出液を、供給ライン76を通じて、第4蒸留塔78（理論段で22段、操作圧力は、塔頂圧力で98 kPa）の上から12段目に599.46 g/hの速度で仕込んだ。第4蒸留塔78の還流比は45であり、塔頂から留出ライン79を通じて留出量4.4 g/hで留出液を留出させるとともに、蒸留塔の上から22段目でサイドカットし、抜取りライン80を通じて595 g/hの抜取り量で製品酢酸を得た。また、塔底からの高沸成分は、缶出ライン81を通じて除去した。前記塔頂からの留出液の組成は、水78.4重量%で、残りが酢酸であった。また、前記サイドカット液の組成は、水300 ppm、プロピオン酸151 ppmであり、残りが酢酸であった。

【0149】

前記第1蒸留塔から第4蒸留塔までの加熱に用いた蒸気使用量は、製品酢酸1,000 gに対して3,296 gであった。

【0150】

実施例1の設備費を1とすると、比較例1の設備費は2.2倍となった。また、実施例2の設備費を1とすると、比較例1の設備費は8.3倍となった。

【0151】

比較例2

(1)精製工程

比較例1の高沸点触媒成分の分離工程(2)の塔頂からの留出液（粗液）を、第1蒸留塔（理論段で20段、操作圧力は塔頂圧力で235.2 kPa）の上から

20段目に1, 200 g/hの速度で仕込んだ。第1蒸留塔の還流比は0.65であり、塔底から缶出量6 g/hで、缶出液を缶出させた。また、蒸留塔の上から19段目でサイドカットし、667 g/hの拔取り量でサイドカット液を抜取った。前記缶出液の組成は、ヨウ化メチル0.01重量%、酢酸メチル0.02重量%、水1.7重量%、プロピオン酸0.04重量%で、残りが酢酸であった。前記サイドカット液の組成は、ヨウ化メチル1.5重量%、水3.6重量%、プロピオン酸0.018重量%で、残りが酢酸であった。

#### 【0152】

前記第1蒸留塔のサイドカット液を、第2蒸留塔（理論段で42段、操作圧力は塔頂圧力で176 kPa）の上から3段目に667 g/hの速度で仕込んだ。第2蒸留塔の還流比は7であり、塔底から缶出量600 g/hで缶出液を得た。缶出液の組成は、水0.29重量%、プロピオン酸0.016重量%で残りが酢酸であった。

#### 【0153】

前記第2蒸留塔の塔底からの缶出液を、第3蒸留塔（理論段で30段、操作圧力は、塔頂圧力で215.6 kPa）の上から17段目に600 g/hの速度で仕込んだ。第3蒸留塔の還流比は5であり、塔頂から留出量599.46 g/hで留出液を得た。この留出液の組成は、水0.3重量%、プロピオン酸0.018重量%で、残りが酢酸であった。

#### 【0154】

前記第3蒸留塔の塔頂からの留出液を、第4蒸留塔（理論段で22段、操作圧力は、塔頂圧力で98 kPa）の上から2段目に599.46 g/hの速度で仕込んだ。第4蒸留塔の還流比は66であり、塔頂から留出速度4.4 g/hで留出液を得た。また、第4蒸留塔の上から22段目でサイドカットし、拔取り量595 g/hで製品酢酸を得た。前記塔頂からの留出液の組成は水37.0重量%で、残りが酢酸であった。前記サイドカット液の組成は、水300 ppm、プロピオン酸285 ppmであり、残りが酢酸であった。

#### 【0155】

前記第1蒸留塔から第4蒸留塔までの加熱に用いた蒸気使用量は、製品酢酸1

， 000 g に対して 2， 215 g であった。

【0156】

実施例 1 の設備費を 1 とすると、比較例 2 の設備費は 1.6 倍となった。また、実施例 2 の設備費を 1 とすると、比較例 2 の設備費は 5.9 倍となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は本発明のカルボン酸の精製方法を説明するためのフロー図である。

【図 2】

図 2 は本発明のカルボン酸の精製方法の他の例を説明するためのフロー図である。

【図 3】

図 3 は本発明カルボン酸の精製方法のさらに他の例を説明するためのフロー図である。

【図 4】

図 4 は比較例 1 のカルボン酸の精製方法を説明するためのフロー図である。

【符号の説明】

3， 23， 43…反応器

5， 25， 45…触媒分離塔

8， 28， 48…高沸分離塔

11， 31， 51…カルボン酸分離塔

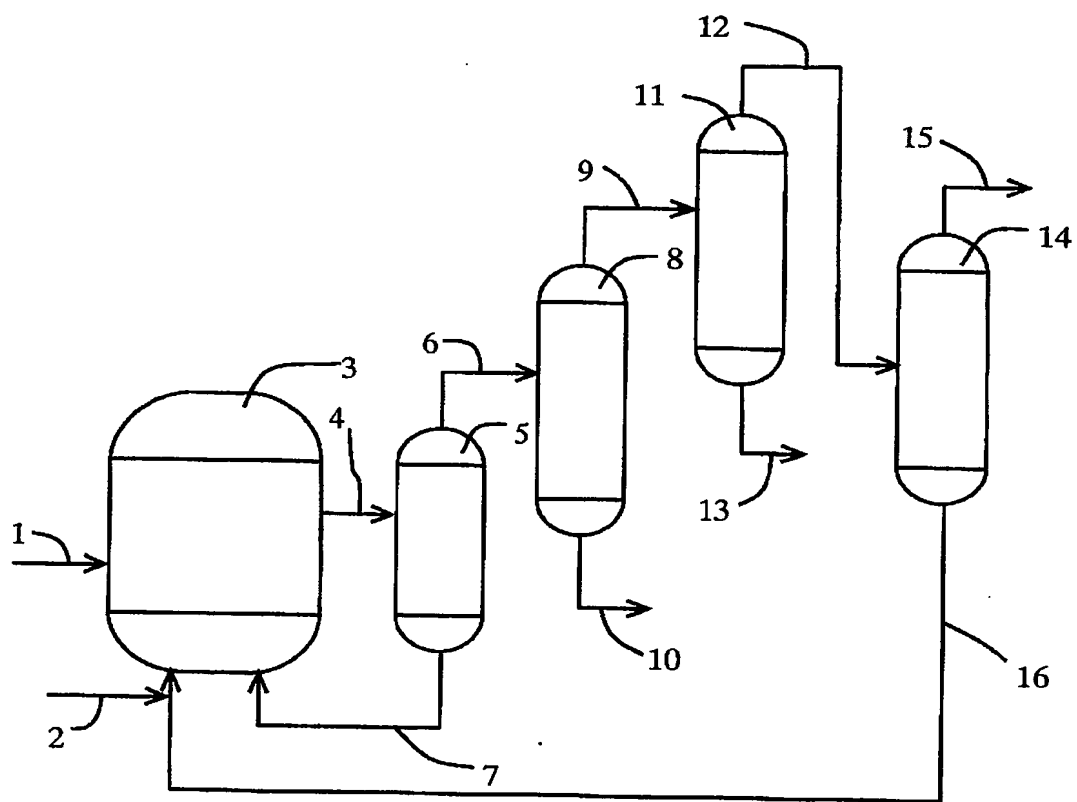
14， 54…アルデヒド分離塔

37， 57…低沸分離塔

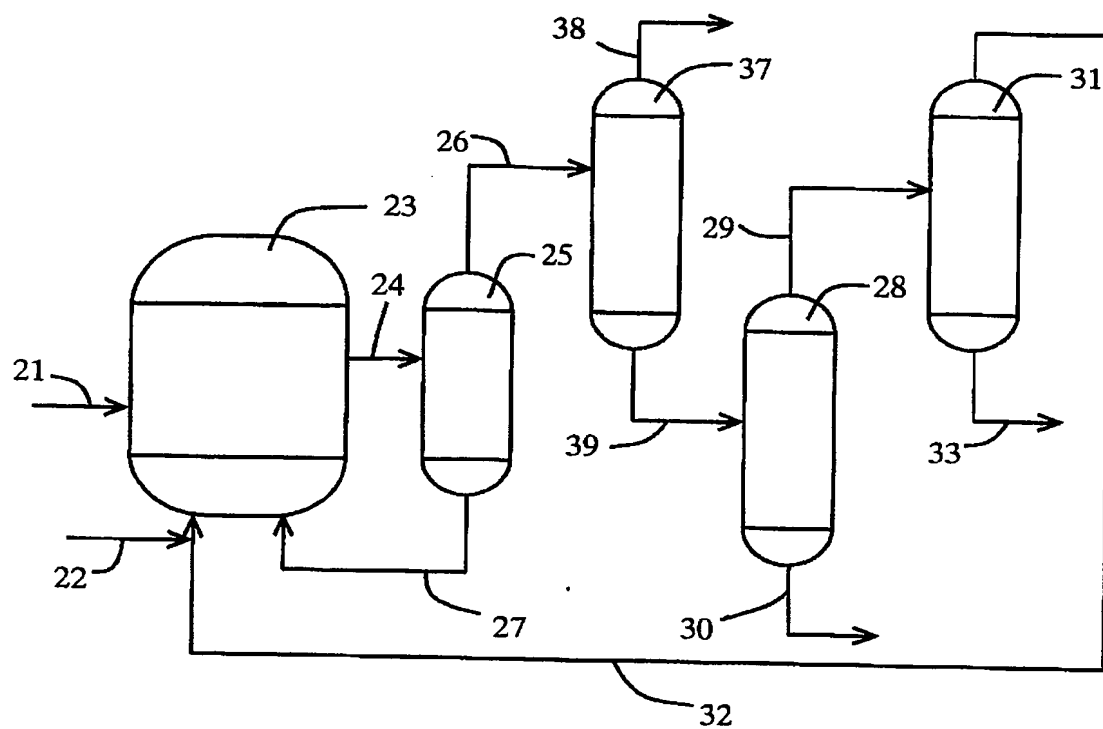
【書類名】

図面

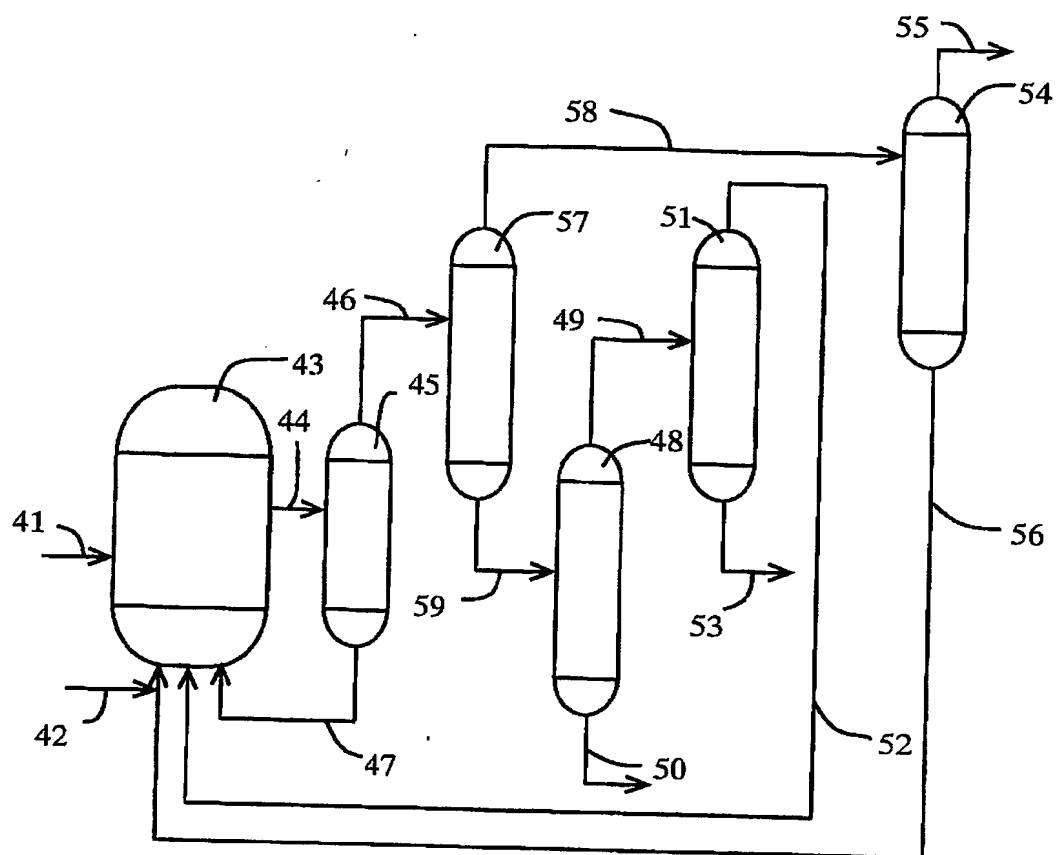
【図 1】



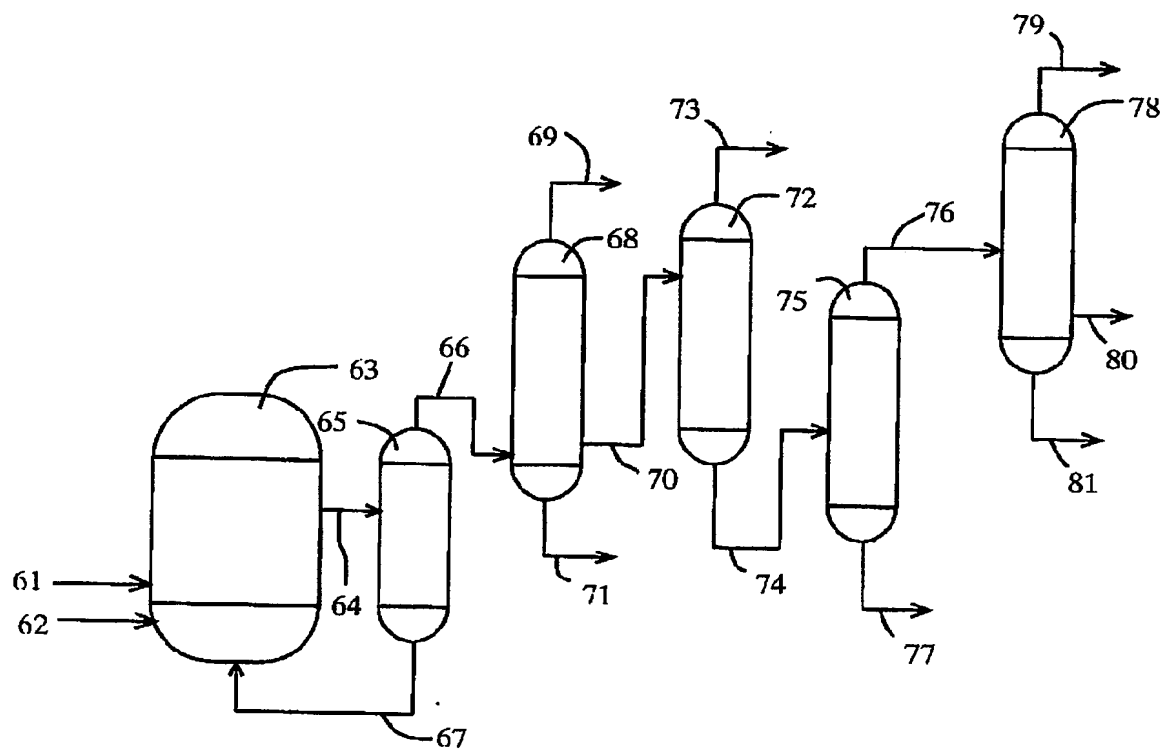
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アルコールのカルボニル化による反応混合物から、不純物を効率よく分離し、簡便に、且つ低コストでカルボン酸を精製する。

【解決手段】 触媒系の存在下、炭素数  $n$  のアルコール又はその誘導体と一酸化炭素とを反応器 3 で連続的に反応させ、触媒分離塔 5 で、生成した反応混合物から高沸点触媒成分を分離し、得られた粗液を高沸分離塔 8 に供給し、少なくとも炭素数  $n + 2$  のカルボン酸を含む高沸成分と、低沸成分とを分離し、この低沸成分をカルボン酸分離塔 11 に供給し、少なくとも水及び前記アルコールとのエステルが存在下で蒸留し、前記炭素数  $n + 1$  のカルボン酸を含む高沸成分と、少なくとも前記エステル及び水を含む低沸成分とを分離する。この低沸成分をアルデヒド分離塔 14 に供給し、アルデヒドを含む低沸成分を除去する。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 2 9 4 5 1 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 9 0 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府堺市鉄砲町 1 番地

氏 名

ダイセル化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**